

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-302547**

(43)Date of publication of application : **31.10.2000**

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
C01G 23/00
H01M 4/02
H01M 10/40
// H01M 4/58

(21)Application number : **2000-017090**

(71)Applicant : **TOHO TITANIUM CO LTD**

(22)Date of filing : **26.01.2000**

(72)Inventor : **YAMAWAKI TETSUYA**
ETO KIYOSHI
SAKAI HIDEKI

(30)Priority

Priority number : **11037275** Priority date : **16.02.1999** Priority country : **JP**

(54) **PRODUCTION OF LITHIUM TITANATE, LITHIUM ION BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the volatilization loss of lithium and to obtain objective Li/Ti ratio.

SOLUTION: The method for producing lithium titanate is comprised of calcining a mixture of titanium oxide and one or more lithium compounds selected from lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium nitrate and lithium oxide at a temp. of ≥ 670 and $< 800^{\circ}\text{C}$ to prepare a composition composed of TiO_2 and Li_2TiO_3 or a composition composed of TiO_2 , Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and thereafter sintering the composition at a temp. of 800 to 950° .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-302547
(P2000-302547A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	Z
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
10/40		10/40	Z
// H 0 1 M 4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号	特願2000-17090(P2000-17090)	(71) 出願人	39000/227 東邦チタニウム株式会社 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(22) 出願日	平成12年1月26日 (2000. 1. 26)	(72) 発明者	山脇 徹也 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-37275	(72) 発明者	江藤 清 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
(32) 優先日	平成11年2月16日 (1999. 2. 16)	(72) 発明者	堺 英樹 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦 チタニウム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100096884 弁理士 末成 幹生

(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウムの製造方法およびリチウムイオン電池ならびにその負極。

(57) 【要約】

【課題】 リチウムの揮発損失を少なくし、目的とする Li/Ti 比を得る。

【解決手段】 炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムおよび酸化リチウムのうち1種または2種以上のリチウム化合物と酸化チタンとの混合物を、670℃以上かつ800℃未満の温度で仮焼して、TiO₂とLi₂TiO₃で構成される組成物またはTiO₂、Li₂TiO₃およびLi₄Ti₅O₁₂で構成される組成物を調製し、その後、800～950℃で本焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムおよび酸化リチウムのうち1種または2種以上のリチウム化合物と酸化チタンとの混合物を仮焼して、 TiO_2 と Li_2TiO_3 で構成される組成物または TiO_2 、 Li_2TiO_3 および $Li_4Ti_5O_{12}$ で構成される組成物を調製し、その後、本焼成することを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項2】 前記仮焼を670℃以上かつ800℃未満の温度で行うことを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項3】 前記本焼成を800℃以上かつ950℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項1または2に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項4】 前記仮焼を670℃以上かつ800℃未満、および前記本焼成を800℃以上かつ950℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項5】 前記リチウム化合物と酸化チタンの粉末を混合して圧縮成形し、得られた成形体を仮焼した後に、これを粉砕し、再度成形してから本焼成を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項6】 前記リチウム化合物と酸化チタンの粉末を混合して圧縮成形し、得られた成形体を仮焼し、次いで昇温した後本焼成を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載のチタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウムイオン電池用負極。

【請求項8】 請求項1に記載のチタン酸リチウムからなる負極または正極を用いてなることを特徴とするリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、携帯機器用電源やパソコンなどのバックアップ用電源などに用いられるリチウムイオン電池の電極用として好適なチタン酸リチウムの製造方法、ならびにこれを用いたリチウムイオン電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のエレクトロニクス技術分野における技術の急速な発展により、電子機器の小型軽量化が進み、そのような機器の駆動用またはバックアップ用の電源である二次電池にも小型かつ軽量で、しかも、高エネルギー密度のものが切望されている。また、最近では、CO₂削減の要請から電気自動車用や家庭での夜間電力貯蔵用など、より大容量の蓄電システムの開発が急務となっている。このような要請に応える新しい二次電池として、容積密度の高いリチウム二次電池が注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池材料には $Li_4Ti_5O_{12}$ （ときには $Li_4/3Ti_5/3O_4$ で表される）の化学式で表されるチタン酸リチウムが用いられる。該化合物の製造方法として湿式法と乾式法が知られている（例えば特開平9-309727号公報、ジャーナル・オブ・ローテンパラチャー・フィジックス、J. of LowTemp. Physics, Vol.25, p145, 1976）。湿式法では結晶性の優れたチタン酸リチウムが得られるが、複雑な工程と廃水処理などを必要とし、経済的に問題がある。一方、従来公知の乾式法では工程は簡単であるが、前記化学式以外のチタン酸リチウムが副生したり、リチウム元素あるいはリチウム化合物の揮発損失の発生などによるLi/Ti原子比（以下、「Li/Ti比」と記載する。）の制御が困難であったり、製品中への原料酸化チタンの残存があったり、その結果、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のチタン酸リチウムを効率的に製造し難いという問題がある。

【0004】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、本発明の目的は以下の通りである。なお、以下、本発明でいうチタン酸リチウムとは、 $Li_4Ti_5O_{12}$ で表される化合物をいい、これを目的化合物と表現する場合がある。

（1）乾式法において効率の良いチタン酸リチウムを製造する方法の提供。

（2）焼成反応中におけるリチウム化合物の揮発損失を防止して、Li/Ti比を、0.80を中心に0.78～0.82、好ましくは0.79～0.80に任意に制御可能とするチタン酸リチウムの製造方法の提供。

（3）原料酸化チタンの残存を抑制するチタン酸リチウムの製造方法の提供。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者の検討によれば、ある特定条件での焼成を組み合わせた工程を採用することにより、リチウム化合物の損失が極めて少なく、Li/Ti比の制御が容易であり、原料酸化チタンの残存もなく、チタン酸リチウム化合物を効率的に製造できることを見出し本発明の完成に到った。

【0006】本発明は、これらの知見に基づくものであって、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムおよび酸化リチウムのうち1種または2種以上のリチウム化合物と酸化チタンとの混合物を仮焼して、 TiO_2 と Li_2TiO_3 で構成される組成物または TiO_2 、 Li_2TiO_3 および $Li_4Ti_5O_{12}$ で構成される組成物を調製し、その後、本焼成することを特徴としている。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の方法についてより詳しく説明する。本発明で製造するチタン酸リチウムは、一般式 $Li_xTi_yO_{12}$ で表され、Li/Ti比

が0.78~0.82、Xが3~5、Yが4~6の範囲にあり、具体的には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル型の結晶構造を有する単相のチタン酸リチウム、あるいは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Li_2TiO_3 と TiO_2 の混合物もしくは混晶体である。

【0008】1. 原料

まず、本発明で用いられる出発原料であるリチウム化合物は、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウムから選択される1種または2種以上であるが、これらのうちでも炭酸リチウムおよび水酸化リチウムが好ましく用いられる。原料として用いるこれらのリチウム化合物は高純度のものが好ましく、通常純度99.0重量%以上が良い。たとえば、炭酸リチウムを原料に用いる場合には、 Li_2CO_3 が99.0重量%以上、好ましくは99.5重量%以上であって、Na、Ca、Mg等の不純物金属元素が100ppm以下、好ましくは10ppm以下で、Cl、 SO_4 が100ppm以下、好ましくは50ppm以下が良い。また、水分については十分除去したものが望ましく、その含有量は0.1重量%以下にすることが望ましい。さらに平均粒径は0.01~100 μm が望ましく、特に、炭酸リチウムの場合は1~50 μm 、好ましくは5~20 μm が良い。

【0009】次に、本発明で用いる酸化チタン(TiO_2)であるが、これについても高純度であることが望ましく、具体的には純度99.0重量%以上、好ましくは99.5重量%以上が良く、不純物として酸化チタン微粒子中に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々20ppm未満であり、かつ、Clが200ppm未満であることが望ましい。望ましくは、酸化チタン微粒子に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々10ppm未満であり、Clが100ppm未満、さらに望ましくは50ppm未満であるのが良い。また、平均粒径については、0.05~30 μm 、好ましくは0.1~10 μm が良い。

【0010】2. 仮焼原料の調整

仮焼原料であるリチウム化合物と酸化チタンとを十分混合し、これを仮焼に供する。これら原料の混合割合は、最終製造目的化合物「チタン酸リチウム」のLi/Ti比(以下特別の記載がない限り原子比を意味する)の目標値に一致させれば良い。たとえば、目的物のLi/Ti比が0.78や0.80であれば、両原料をそれぞれ0.78または0.80になるよう混合する。この混合には、振動ミル、ボールミルなどの粉碎混合機、攪拌機付混合機、回転混合機などが適宜使用される。混合の際には吸湿に留意すべきであって、大気中での混合には、絶対湿度が5g/m³以下の乾燥空気中あるいは不活性ガス中で混合することが好ましい。原料混合物は、バルク状のまま、あるいは0.5t/cm²程度の圧力で圧縮して成形体として、仮焼に供される。

【0011】3. 仮焼

本発明では、まず原料混合物を以下に示するような条件で仮焼する。すなわち原料混合物を酸化性雰囲気のもと、600~800℃、好ましくは670~800℃、特に好ましくは700~780℃の温度で加熱焼成する。その加熱焼成に要する時間は、例えば30分以上で4時間以内である。また、昇温速度は、0.5~10℃/分が適当である。これにより仮焼生成物(以下これを「中間生成物」ということがある。)が得られる。

【0012】上記中間生成物の化学組成は、実質的に TiO_2 と Li_2TiO_3 との2成分、あるいは実質的に TiO_2 、 Li_2TiO_3 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の3成分混合物のいずれかである。この中間生成物の組成を特定するための手段は、粉末X線回折分析でのチャートにより、 Li_2TiO_3 は43.4°、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は18°と43°、また、 TiO_2 (ルチル型)は27°の各位置のピークで特定し、また、それらの存在の有無を判別する。また原料の存在の有無も、たとえば Li_2CO_3 は31.5°の位置でのピークの存在の有無により判断する。このように本発明では、中間生成物および原料の存在の有無は、それらが粉末X線回折分析により検出されるかどうかより判断する。したがって前記成分以外の成分が粉末X線回折で検出できない程度に微量存在する場合を排除しているわけではない。ここで、粉末X線回折で検出できない場合の判断基準は、複数の出現ピークのうち最大強度を示すピークを100としたときの相対ピーク強度が1未満の場合である。

【0013】本発明の基本思想としては、仮焼段階では原料リチウム化合物は、原則全量が前記中間性生物に変換されていること、また原料 TiO_2 の一部は残存していることが重要な点である。

【0014】4. 本焼成

本発明では仮焼で得られた前記中間生成物につき本焼成を行う。本焼成を行うには、中間生成物を、炉から取り出すことなく800~950℃、好ましくは820~950℃、より好ましくは850~930℃に加熱するか、あるいは炉から取り出して成形体を破碎しながら混合して、これを再度成形体にして、前記本焼成の温度に加熱する。本焼成温度が800℃未満の場合には、 TiO_2 が十分反応せず、最終目的物である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのチタン酸リチウム中に残留しやすく、また、950℃を超える場合には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の組成が変化し異なる化合物が生成し、目的のLi/Ti比0.78~0.82のものになり難い。さらにまた、上記本焼成の温度は、前述した仮焼の際の温度より高く設定する。

【0015】また、本焼成は酸化性雰囲気中で、30分~10時間の範囲で焼成時間を定めればよい。本焼成の温度と時間の選定は、次のような TiO_2 残留度にもとづき選定すると好ましい。すなわち本発明においては、本

焼成生成物の TiO_2 の粉末X線回折ピーク(27°)での強度の、 $Li_4Ti_5O_{12}$ の粉末X線回折ピーク(18°)での強度に対する割合、すなわち相対強度比(以下「 TiO_2 残留度」という。)が、0.1以下、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.02以下になるように本焼成するのが好ましい。このような性質のチタン酸リチウムは、リチウム二次電池への使用において、好ましい電池特性を発揮する。

【0016】このようにして得られたチタン酸リチウムは、焼成炉から取り出し、適宜の方法、たとえば乾燥雰囲気中で解砕、分級、篩別を適宜行うことで、目的のチタン酸リチウム化合物が得られる。

【0017】以上の説明のとおり、本発明は、仮焼により原料であるリチウム化合物と酸化チタンを特定成分に選択的に変換し、次いでこれに続く本焼成によって、 Li/Ti 比(原子比)が0.78~0.82のチタン酸リチウムを製造するものである。従来の製法では、成時におけるリチウム成分の蒸発などを考慮して理論量よりも多めの原料を使用する必要があるなど、 Li/Ti 比の制御が難しく、バラツキが生じる場合があったが、本発明の製法では、この問題を解消することができる。

【0018】本発明の好ましい実施態様は以下のとおりである。

(1) 仮焼温度を $650\sim 800^\circ C$ とし、本焼成を $800\sim 950^\circ C$ とした組み合わせで行う。

(2) 仮焼温度を $670\sim 780^\circ C$ とし、本焼成を $820\sim 900^\circ C$ とした組み合わせで行う。

(3) 仮焼によって、実質的に Li_2TiO_3 と TiO_2 との2成分、あるいは実質的に Li_2TiO_3 と $Li_4Ti_5O_{12}$ と TiO_2 の3成分混合物のいずれかを得る。

(4) 本焼成生成物の「 TiO_2 残留度」を0.1以下にする。

【0019】次に、本発明は、前記チタン酸リチウムからなるリチウムイオン電池用負極であり、リチウム電池用負極は、本発明のチタン酸リチウムに導電剤やバインダーなどの電極合剤を任意に添加する。具体的には、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を用いることができる。また、バインダーとしては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーなどを用いることができる。具体的には、でんぷん、ポリビニルアルコール、再生セルローズ、ポリビニルクロライド、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンラバーなどを挙げることができる。さらに、上記の他に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのフィラーを添加することもできる。

【0020】さらに本発明は、前記チタン酸リチウムか

らなる負極を用いることからなるリチウムイオン電池であり、リチウムイオン電池は、前記負極と正極と電解質とから構成される。正極に用いる材料に特に制限はないが、公知のものを使用すればよく、例えば、マンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル含有コバルト酸リチウム、五酸化バナジウムなどを用いることができる。また使用する電解質は溶媒とリチウム塩から構成され、溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライムなどの有機溶媒を挙げることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ などを挙げることができる。このリチウム塩を上記溶媒に溶解させ電解質を構成し、上記正極および負極を組み合わせることで本発明のリチウムイオン電池を構成する。

【0021】以上のように、本発明では、特定の条件で製造することにより、目的の組成のチタン酸リチウムが効率よく得られ、このチタン酸リチウムをリチウムイオン電池の負極材として使用することによって、放電容量が高く、充放電サイクル特性が極めて良好な負極またはリチウムイオン電池を提供することができる。以上が好ましい態様であり、その他の態様は本明細書の記載から明らかと考える。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

〔試料番号1〕純度99.9%の酸化チタン粉末(東邦チタニウム(株)製、ルチル化率90%)291.25gと、純度99.0%の炭酸リチウム粉末(和光純薬工業(株)製)108.75gを大気雰囲気グローブボックス中で秤量し、 Li/Ti 比を0.80となるように原料を採取した。両粉末の平均粒径は、いずれも $0.1\sim 10\mu m$ であった。

【0023】次いで、酸化チタン粉末と炭酸リチウム粉末とをロッキングミキサーに充填し、2時間かけて混合した。該原料混合粉末から100g取り分けて直径50mmのチタン製金型に充填し、 $0.5t/cm^2$ の圧力で複数個の成形体を作製した。次に、成形体を直径10.5cm、長さ100cmのアルミナ製の反応管に装入し、これを加熱炉に挿入して平均で $4^\circ C/分$ で昇温し、 $700^\circ C$ で4.5時間保持する仮焼を行った。その際、加熱炉に $0.08\sim 0.1Nl/min$ の流量で酸素を供給し続けた。

【0024】仮焼により得られた中間生成物である各成

形体を加熱炉から取り出し、大気雰囲気グローブボックス内で、めのう乳鉢を用いて粒径4～12 μ mに粉碎した。こうして得た粉末について粉末X線回折測定および化学分析よりLi/Ti比を求めた。その結果を表1に示した。なお、表1において「ピーク位置」とは、粉末X線回折チャートにおけるそれぞれの化合物の第1ピークの位置（角度）を示し、表中の数値は、それぞれの

化合物の粉末X線回折ピークのうち最強ピークを100とし、その他のピークはこれに対する相対強度を示した。また相対強度は、各ピークの高さから算出した。また、相対強度が1未満のピークは検出されないものとして0とした。

【0025】

【表1】

試料番号	仮焼温度 (℃)	Li/Ti比	仮焼後のX線回折分析結果（ピーク位置および各ピーク位置の該当化合物）				
			18° (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	27° (TiO ₂)	31.5° (Li ₂ CO ₃)	34° (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	43.4° (Li ₂ TiO ₃)
1	700	0.773	39	100	0	0	22
2	700	"	"	"	"	"	"
3	700	"	"	"	"	"	"
4	700	"	"	"	"	"	"
5	750	0.787	86	100	0	26	24
6	750	"	"	"	"	"	"
7	750	"	"	"	"	"	"
8	750	"	"	"	"	"	"
9	800	0.690	100	5	0	56	1
10	800	"	"	"	"	"	"
11	800	"	"	"	"	"	"
12	800	"	"	"	"	"	"
13	750	0.787	86	100	0	26	24
14	750	"	"	"	"	"	"
15	650	0.785	31	100	12	0	15
16	650	"	"	"	"	"	"
17	650	"	"	"	"	"	"
18	650	"	"	"	"	"	"

【0026】この粉碎粉から100g取り分けて直径50mmのチタン製金型に充填し、0.5t/cm²の圧力で成形体を作製した。次に、成形体をアルミナ製の反応管に収容し、これを加熱炉に挿入して800℃の温度で4.5時間保持する本焼成を行った。その際、加熱炉に0.08～0.1Nl/minの流量で酸素を供給し続けた。このように本焼成で焼成された成形体を大気雰囲気グローブボックス内でめのう乳鉢を用いて粉碎しチタン酸リチウム粉末を得た。こうして得たチタン酸リチウム粉末に対して化学分析よりLi/Ti比を求め

た。各仮焼温度および本焼成温度におけるLi/Ti比を表2に示した。また、最終的に得られたチタン酸リチウム粉末について粉末X線回折測定しルチル型TiO₂の27°のピーク強度とLi₄Ti₅O₁₂の18°のピーク強度の比I(TiO₂)/I(Li₄Ti₅O₁₂)からTiO₂残留度を求めた。この結果を表2に示す。この比が小さい程、TiO₂の残量が少なく、純度の高いチタン酸リチウムが得られていることを表す。

【0027】

【表2】

試料番号	仮焼温度 (℃)	本焼成温度 (℃)	Li/Ti比	TiO ₂ 残留度
1	700	800	0.798	0.06
2	700	850	0.792	0.01
3	700	900	0.789	0.01
4	700	950	0.790	0.01
5	750	800	0.793	0.04
6	750	850	0.790	0.02
7	750	900	0.790	0.01
8	750	950	0.793	0.02
9	800	800	0.777	0.01
10	800	850	0.778	0.01
11	800	900	0.822	0
12	800	950	0.800	0.01
13	750	850	0.789	0.01
14	750	900	0.793	0.01
15	650	800	0.706	0.04
16	650	850	0.707	0.02
17	650	900	0.713	0.02
18	650	950	0.709	0.02
19	無し	800	0.680	0.06

【0028】〔試料番号2～12〕仮焼時および本焼成をの表1に示す温度で行った以外は上記試料番号1と同様に実験を行った。その結果を表1および表2に併記した。

【0029】〔試料番号13〕純度99.9%の酸化チタン粉末（東邦チタニウム（株）製、ルチル化率90%、平均粒度5 μ m）291.25gと、純度99.0%の炭酸リチウム粉末（和光純薬工業（株）製）108.75gを大気雰囲気中のグローブボックス中で秤量し、Li/Ti比を0.80とした。これら粉末の平均粒径は、0.1～10 μ mであった。

【0030】秤量した酸化チタン粉末と炭酸リチウム粉末とをロッキングミキサーに充填し、2時間かけて混合した。その混合粉末から100g取り分けて直径50mmのチタン製金型に充填し、0.5t/cm²の圧力で複数個の成形体を作製した。次に、成形体を直径10.

5cm、長さ100cmのアルミナ製の反応管に装入し、これを加熱炉に挿入して750℃で4.5時間保持する仮焼を行った。次いで、連続して加熱炉を昇温して850℃で10.5時間保持し、本焼成を行った。その際、加熱炉に0.08～0.1Nl/minの流量で酸素を供給し続けた。このように本焼成で焼成された成形体を大気雰囲気中のグローブボックス内でめのう乳鉢を用いて粉碎しチタン酸リチウム粉末を得た。仮焼後の組成を表1に、得られたチタン酸リチウムのLi/Ti比およびTiO₂残留度を表2に併記した。

【0031】〔試料番号14〕本焼成を900℃、4.5時間で行った以外は試料番号13と同様にしてチタン酸リチウムを得た。得られた結果を表1および2に併記した。

【0032】〔試料番号15～18〕仮焼時および本焼成を表1に示す温度で行った以外は上記試料番号1と同

様に実験を行った。その結果を表1および2に併記した。

【0033】[試料番号19] 純度99.9%の酸化チタン粉末(東邦チタニウム(株)製、ルチル化率90%) 291.25gと、純度99.0%の炭酸リチウム粉末(和光純薬工業(株)製) 108.75gを大気雰囲気グローブボックス中で秤量し、 Li/Ti 比を0.80とした。これら粉末の平均粒径は、 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ であった。

【0034】秤量した酸化チタン粉末と炭酸リチウム粉末とをロッキングミキサーに充填し、2時間かけて混合した。その混合粉末から100g取り分けて直径50mmのチタン製金型に充填し、 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で複数個の成形体を作製した。次に、成形体を直径10.5cm、長さ100cmのアルミナ製の反応管に装入し、これを加熱炉に挿入して平均で $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、仮焼しないで 800°C の温度で4.5時間保持する焼成を行った。その際、加熱炉に $0.08\sim 0.1\text{Nl}/\text{min}$ の流量で酸素を供給し続けた。このように焼成された成形体を大気雰囲気のグローブボックス内でめのう乳鉢を用いて粉砕しチタン酸リチウム粉末を得た。このようにして得られたチタン酸リチウムの Li/Ti 比および TiO_2 残留度を表2に併記した。

【0035】表1および2から、仮焼後の中間組成物の

組成において、 TiO_2 と Li_2TiO_3 で構成される組成物、または、 TiO_2 と Li_2TiO_3 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で構成される組成物が得られている試料番号1~14では、最終的に得られたチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)の Li/Ti 比がほぼ理論値の0.80であり、目的の組成に制御されたものが得られた。逆に、仮焼後の中間生成物中に原料リチウムである Li_2CO_3 が残留した試料番号15~18、また仮焼を行わなかった試料番号19では、最終的に得られたチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)の Li/Ti 比が0.70付近と、リチウム分が非常に少なく、仮焼あるいは本焼成時にリチウム成分は揮発損失し、結果として目的の組成のチタン酸リチウムは得られなかった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明のチタン酸リチウムの製造方法では、リチウム化合物と酸化チタンとの混合物を仮焼して、 TiO_2 と Li_2TiO_3 で構成される組成物または、 TiO_2 と Li_2TiO_3 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で構成される組成物の中間生成物を調製し、その後、本焼成するから、リチウムの揮発損失が少なく目的とする Li/Ti 比を得ることができ、リチウム二次電池として優れた特性を有するチタン酸リチウムを製造することができる。